

На правах рукописи



Кузнецов Михаил Сергеевич

**ТЕХНОЛОГИЯ ПОЛУЧЕНИЯ ВЫСОКОЭМИССИОННЫХ
МАТЕРИАЛОВ НА ОСНОВЕ ГЕКСАБОРИДА ЛАНТАНА В РЕЖИМЕ
САМОРАСПРОСТРАНЯЮЩЕГОСЯ ВЫСОКОТЕМПЕРАТУРНОГО
СИНТЕЗА ПРИ МЕХАНОАКТИВАЦИИ ШИХТЫ**

Специальность 05.17.11 – Технология силикатных и тугоплавких
неметаллических материалов

АВТОРЕФЕРАТ
диссертации на соискание ученой степени
кандидата технических наук

Томск – 2016

Работа выполнена на кафедре физико-энергетических установок федерального государственного автономного образовательного учреждения высшего образования «Национальный исследовательский Томский политехнический университет»

Научный руководитель: **Долматов Олег Юрьевич**,
кандидат физико-математических наук, доцент

Официальные оппоненты: **Софронов Владимир Леонидович**,
доктор технических наук, профессор, Северский технологический институт - филиал ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский ядерный университет «МИФИ», профессор кафедры «Химия и технология материалов современной энергетики»

Болгару Константин Александрович,
кандидат технических наук, ФГБУН Томский научный центр Сибирского отделения Российской академии наук, младший научный сотрудник научно-исследовательского отдела структурной макрокинетики

Ведущая организация: Акционерное общество «Ведущий научно-исследовательский институт химических технологий» (АО «ВНИИХТ») (г.Москва)

Защита состоится «27» декабря 2016 г. в 16.00 на заседании диссертационного совета Д 212.269.08 на базе ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» по адресу: 634050, г.Томск, пр. Ленина, 43а, корпус 2, ауд.117

С диссертацией можно ознакомиться в библиотеке ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Томский политехнический университет» и на сайте <http://portal.tpu.ru/council/915/worklist>

Автореферат разослан «__» _____ 2016 г.

Ученый секретарь диссертационного совета
доктор технических наук,
доцент



Ивашкина Елена Николаевна

ОБЩАЯ ХАРАКТЕРИСТИКА РАБОТЫ

Актуальность темы

В настоящее время устройства, генерирующие конденсированные потоки электронов, находят все большее применение в различных областях науки и техники. Повышение эффективности работы таких устройств во многом связано с использованием в качестве катодов новых, более совершенных материалов, способных работать в жестких условиях эксплуатации. В большинстве случаев стабильность работы катода определяется выбором материала. Среди большого количества материалов, используемых в катодной технике, необходимо выделить гексаборид лантана, обладающий более низкой работой выхода и высокой температурой плавления, а также повышенной устойчивостью в агрессивных средах по сравнению с традиционными катодными материалами.

Для получения лантан-борсодержащих материалов с необходимым набором физико-химических характеристик и функциональных свойств параметры исходных компонентов должны быть тщательно оптимизированы. Существует достаточно большое количество способов получения гексаборида лантана, которые сопровождаются сложными технологическими процессами получения и дальнейшей обработки изделия.

Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза (СВС) является одним из предпочтительных для синтеза катодных материалов, благодаря ряду преимуществ: высокая чистота конечного продукта, низкое энергопотребление, возможность управления процессом на всех этапах синтеза. Среди эффективных способов управления реакциями СВ-синтеза выделяют способы управления на стадии подготовки шихты. На базе Томского политехнического университета проводились исследования по синтезу гексаборида лантана в режиме СВС с использованием управления горения путем добавления в систему экзотермических добавок. Одним из перспективных методов интенсификации процессов синтеза является метод механической активации, как один из наиболее просто реализуемых и обеспечивающих все необходимые параметры исходной смеси компонентов (размер частиц, гомогенность системы и т.д.).

Актуальность работы заключается в необходимости проведения комплексных исследований процессов синтеза лантан-борсодержащих материалов из компонентов, предварительно подверженных механической активации. Разработка физико-химических основ технологии получения таких материалов позволит целенаправленно создавать изделия со стабильными эксплуатационными характеристиками. Указанные выше подходы к разработке высокоэмиссионных материалов из гексаборида лантана отражают достигнутый уровень и степень разработанности проблемы.

Объект исследования – высокоэмиссионные керамические материалы на основе гексаборида лантана, синтезированные в режиме СВС.

Предмет исследования – физико-химические процессы структурообразования керамических высокоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана при СВ-синтезе после механической обработки шихты реагентов.

Цель работы: разработка технологии получения высокоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана методом СВС при механической активации шихты.

Для достижения поставленной цели решались следующие **задачи**:

1. Исследование процессов фазообразования при синтезе гексаборида лантана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза.
2. Исследование влияния механической активации на параметры исследуемой шихты оксид лантана (III) - бор.
3. Исследование температурно-скоростных режимов СВС в системе La_2O_3 -В от параметров механической активации шихты.
4. Разработка технологии получения гексаборида лантана в режиме СВС на основе исследования структурно-фазовых свойств синтезированного материала.
5. Экспериментальное исследование эмиссионных характеристик гексаборида лантана при его использовании в узлах генерации ускорителей электронов.

Научная новизна

1. Установлено, что при синтезе гексаборида лантана СВС методом без применения экзотермических добавок, из-за низкого энергетического выхода системы, продукт реакции является многофазным: LaBO_3 (борат лантана), B_2O_3 (оксид бора), La_2O_3 (оксид лантана), с содержанием целевой фазы LaB_6 (гексаборида лантана) 25 масс.%.
2. Установлено, что использование механической активации шихты La_2O_3 (оксид лантана) - В (бор) повышает реакционную способность системы: при достижении минимального среднечисленного размера частиц шихты 2,52 мкм, в режиме обработки 20 Гц - 15 минут, наблюдается максимальная температура реакции синтеза 1800 К, что подтверждается корреляционными зависимостями линейного характера между параметрами механической активации и максимальной температурой реакции горения. Механическая активация шихты при ускорении мелющих тел более 60g приводит к наклепыванию частиц друг на друга и образованию продуктов реакции в процессе активации, что ухудшает реакционную способность системы и снижает выход целевой фазы.
3. Установлено, что эмиссионные параметры катодного узла определяются структурой продукта СВ-синтеза. Полученная композиция с содержанием гексаборида лантана 95 масс.% проявляет большую стабильность электронного пучка и увеличенную величину выведенной энергии по сравнению с традиционными односоставными катодами,

вследствие улучшенной поверхностной плотности ($4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$) параметров микроострий поверхности (5-15 мкм).

Теоретическая значимость работы

Расширены представления о процессах СВ-синтеза лантан-борсодержащих материалов с учетом различных способов управления реакцией синтеза. Обобщены знания о термодинамическом поведении, фазовом составе и функциональных свойствах синтезируемой системы в зависимости от морфологических характеристик шихты компонентов оксид лантана-бор после механической активации.

Практическая значимость работы

1. Разработана технология получения высокоэмиссионных материалов на основе гексаборида лантана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с применением предварительной механоактивации шихты. Использование технологии позволяет получить гексаборид лантана в виде изделия, пригодного для использования в ускорительной технике без дополнительных операций, в отличие от традиционных режимов проведения СВС.

2. Разработана технология получения катодных материалов на основе синтезированного методом СВС гексаборида лантана, обладающих повышенными эмиссионными характеристиками (увеличение выведенной энергии и стабильности электронного пучка) по сравнению с традиционными односоставными катодами.

Результаты исследования используются в учебном процессе в Национальном исследовательском Томском политехническом университете при подготовке выпускных квалификационных работ и магистерских диссертаций студентов, обучающихся по направлению «Ядерная физика и технологии».

По результатам работы был получен патент РФ № 2014119077/02 «Способ получения материала, содержащего гексаборид лантана и диборид титана».

Методология и методы исследования

Методология диссертационного исследования включает: анализ гранулометрического и фазового состава исходных порошков, а также смесей на их основе; анализ термодинамических параметров реакции СВ-синтеза; оптимизацию параметров смеси и исследование ее морфологических свойств; исследование параметров синтезированных образцов, конструирование и апробация в режиме реальной эксплуатации катодного узла на основе синтезированного гексаборида лантана; анализ полученных данных.

Экспериментальные исследования по теме диссертации выполнялись с использованием современных методов и аналитического оборудования (дифрактометр Shimadzu XRD – 6000, электронный микроскоп JEM-100CXII с растровой приставкой ACID- 4D и растровые электронные микроскопы марки Jeol SM - 894 и PHILIPS SEM 515, лазерная установка для измерения размера частиц Fritsch Analysette 22 MicroTec plus, прибор для анализа удельной поверхности частиц СОРБИ-М), технологического оборудования, лабораторных установок и методик проведения экспериментов, дающих адекватные результаты. Механическую активацию проводили с использованием планетарной шаровой мельницы АГО-2С. Испытание эмиссионных свойств полученных образцов проводили на генераторе импульсных напряжений ОМЕГА-350.

Положения, выносимые на защиту:

1. Закономерности процесса горения системы оксид лантана – бор после изменения начальных параметров системы (плотность образца, температура предварительного подогрева), при которых не достигается необходимых термодинамических параметров синтеза для получения монофазного продукта (содержание гексаборида лантана 45 масс.%).

2. Физико-химические процессы (изменение морфологических параметров, увеличение запасенной энергии системы), сопровождающие процесс механической активации шихты оксид лантана – бор, а так же их влияние на температурно-скоростные режимы протекания СВ-синтеза.

Степень достоверности и апробация результатов работы

Достоверность и обоснованность экспериментальных данных, полученных в диссертационной работе, обеспечивается проведением исследований с использованием современного аналитического и технологического оборудования, применением комплексных методов исследования материалов.

Материалы диссертационной работы доложены и обсуждены на научно-технических конференциях и симпозиумах регионального, всероссийского и международного уровней: Международное совещание «Получение новых материалов с использованием процессов горения и взрыва» (2 – 8 мая 2011, Светлогорск, Калининградская область, Россия); 14-я международная научно-практическая конференция "Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике" (Санкт-Петербург, 4-5 Декабря 2012); Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Современные проблемы технической физики» (Томск, 14-16 Ноября 2011); I, II, III, IV Всероссийская научно-практическая конференция молодых атомщиков Сибири: Ядерная энергетика – технология, безопасность, экология, экономика, управление (Томск, 2010, 2011, 2012, 2013); IV Всероссийская конференция студентов Элитного технического образования

«Ресурсоэффективным технологиям – энергию и энтузиазм молодых», (Томск, 24-27 апреля 2013 г); Десятая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых», (21-23 ноября 2012 г., г. Черноголовка); Всероссийская конференция с элементами научной школы для молодежи «Современные проблемы технической физики», (г. Томск 2011).

Личный вклад автора

Проработка литературы по теме диссертации и участие в обсуждении планов экспериментальных исследований. Синтез и подготовка опытных образцов для экспериментальных исследований. Обработка результатов рентгеноструктурного и микрорентгеноспектрального анализа исходных реагентов и синтезированных образцов. Участие в обсуждении полученных результатов, оформление и подготовка их к публикации.

Публикации

Основные положения диссертации опубликованы в 23 работах, включая 5 статей в журналах, рекомендованных ВАК, 19 публикаций в сборниках Международных и Российских конференций, получен 1 патент Российской Федерации.

Структура и объем диссертационной работы

Диссертация состоит из введения, 4 глав, основных выводов по работе, списка использованной литературы из 143 источников и приложений. Работа изложена на 131 странице машинописного текста, содержит 13 таблиц и 53 рисунка.

ОСНОВНОЕ СОДЕРЖАНИЕ РАБОТЫ

Во введении обоснована актуальность работы, сформулированы цели, показана научная новизна и ее практическая значимость, обозначены основные этапы исследования.

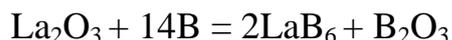
В первой главе представлен аналитический обзор исследований свойств материалов, предназначенных для использования в качестве термо- и взрывозамиссионных катодов в устройствах, генерирующих электронное излучение. Традиционно в качестве эмиссионных элементов используются односоставные катоды на основе вольфрама, графита, тантала, молибдена. Установлено, что одним из наиболее перспективных композиционных материалов является гексаборид лантана (LaB_6), характеризующийся малой работой выхода (2,66-4,0 эВ), высокой температурой плавления (2540°C), способностью сохранять эмиссионные свойства при низком вакууме и в условиях интенсивной ионной бомбардировки.

В настоящее время технологии, используемые для получения гексаборида лантана, обладают рядом недостатков. Такими как многофазность готового продукта, обусловленная отравлением конечного продукта оксидами, нитридами или гидридами, образующимися в результате процесса синтеза; сложность оборудования для проведения синтеза (электролизные ванны, дуговые печи, тигли из особо чистых материалов); отсутствием необходимого характера поверхности при выращивании кристаллов гексаборида лантана.

Одной из перспективных технологий является самораспространяющийся высокотемпературный синтез, лишенный многих недостатков традиционных технологий получения гексаборида лантана. Процесс получения конечного продукта в режиме СВС имеет ряд преимуществ: отсутствие потребления электроэнергии для поддержания необходимых температурных режимов; высокая производительность; монофазность конечных продуктов синтеза. Особо следует отметить управляемость процесса на всех этапах синтеза.

Во второй главе описываются объекты, методы и методики исследования получения гексаборида лантана в режиме СВС.

В экспериментальных исследованиях использовалась смесь промышленно изготовленных порошков оксида лантана и аморфного бора, смешанных в стехиометрическом соотношении для прохождения следующей экзотермической реакции



Смешивание порошков исходных реагентов производится в кубическом миксере ERWEKA. Прессование исходной шихты производится с помощью гидравлического пресса модели Р338 (максимальное давление 100 Н на поверхность площадью 1 см^2). Металлические пресс-формы изготовлены из инструментальной стали. Внутренний диаметр матрицы 12 мм. Длительность прессования 30 мин. Полученные образцы были

установлены в реактор, где в атмосфере технического вакуума осуществлялся процесс синтеза (рис.1).

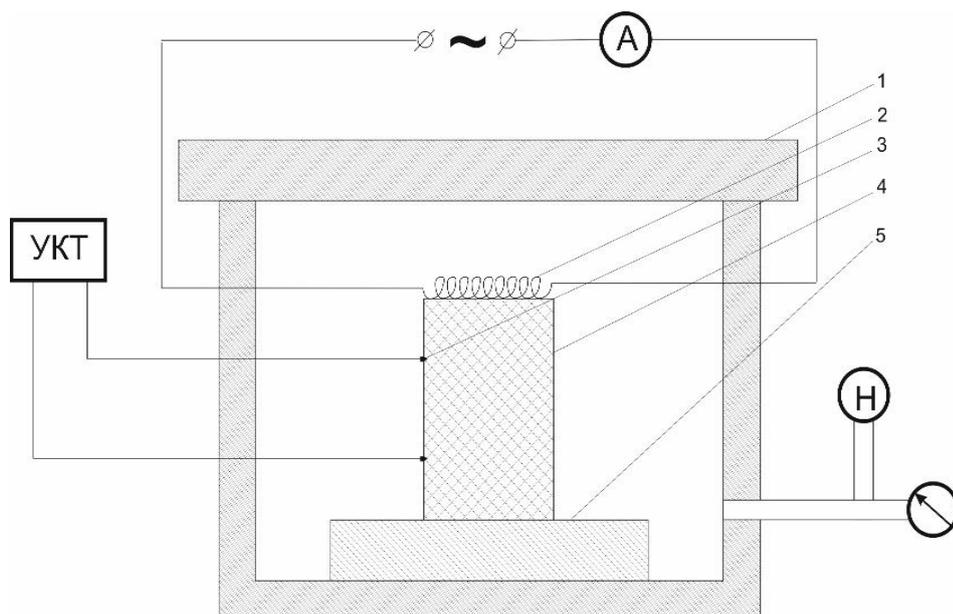


Рисунок 1 Схема экспериментальной установки для получения СВС-материалов: 1 – крышка реактора; 2 – вольфрамовая нить; 3 – термопара; 4 – синтезируемый образец; 5 – несгораемая подставка

Инициирование реакции синтеза производилось с помощью вольфрамовой нити, подключенной к линейному преобразователю тока. Регистрация температурных режимов проводилась с помощью вольфрам-рениевых термопар подключенных к многоканальному счетчику импульсов Овен СИ8.

Для реализации механической активации в рассматриваемой системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-В}$ использовался активатор планетарного типа АГО-2С с водяным охлаждением (рис.2).



Рисунок 2 Общий вид активатора планетарного типа АГО-2С

Подготовленная шихта реагентов после смешивания в кубическом миксере загружалась в барабаны мельницы, где проводилась ее активация при следующих параметрах:

- частота вращения барабанов – 10, 20, 30, 40 Гц.
- время обработки – 5 - 60 минут (шаг 5 минут).

Исследование фазового состава и структурных параметров шихты реагентов и синтезированных образцов проводилось методом рентгеновской дифракции с помощью рентгеновского дифрактометра Shimadzu XRD 6000 при использовании $\text{Cu}_{K\alpha}$ -излучения. Исследование микроструктур исходных веществ и продуктов

СВС проводили с помощью растровой электронной микроскопии и просвечивающей электронной микроскопии с помощью электронного микроскопа JEM-100СХП с растровой приставкой ACID-4D, а также растрового электронного микроскопа марки Jeol SM - 894 и PHILIPS SEM 515. Для определения эффективности механической активации шихты проводилось измерение площади удельной поверхности оксида лантана с помощью прибора СОРБИ-М с использованием БЭТ методики. Гранулометрический анализ проводился с целью получения информации о распределении по размерам частиц в порошках с помощью лазерной установки для измерения размера частиц Fritsch Analysette 22 MicroTec plus. Для проведения стендовых испытаний с целью исследования эмиссионных свойств катодов, полученных в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на основе высокоэмиссионного керамического материала, был изготовлен взрывоэмиссионный катод, представляющий собой цилиндрические таблетки высотой 15 мм и диаметров 10 мм. Полученные керамические катоды были использованы в узлах генерации пучков электронов на ускорителе ОМЕГА-350, имеющем следующие параметры: амплитуда импульса напряжения - 100-350 кВ, амплитуда плотности тока – до 10 кА/см², частота повторения импульсов 1 Гц.

В третьей главе рассмотрены физико-химические процессы, происходящие при СВ-синтезе гексаборида лантана.

В экспериментах отработаны основные положения технологии получения гексаборида лантана в режиме СВС при вариации следующих факторов управления процессом:

- плотность образцов, обусловленная давлением прессования (2000-2400 кг/м³);
- температура предварительного подогрева (300-500К).

В результате был установлен неустойчивый характер распространения волны горения: реакция горения, инициировалась на верхнем торце образца при температурах 550-600 К, далее фрагментировалась в локальные затухающие очаги вблизи поверхности образца.

При этом протекание реакции в системе La₂O₃-В характеризуется стадийностью, когда каждой стадии соответствует свой определённый температурный режим образования. Вследствие установленной температурной неравномерности протекания процесса горения в рассматриваемой системе, в структуре образца формировались локальные области, где образование конечного продукта останавливалось на той или иной стадии. Таким образом, структура синтезированного материала представляет собой смесь достаточно большого числа фазовых составляющих. На рисунке 3 приведены результаты исследований фазового состава материала на основе гексаборида лантана.

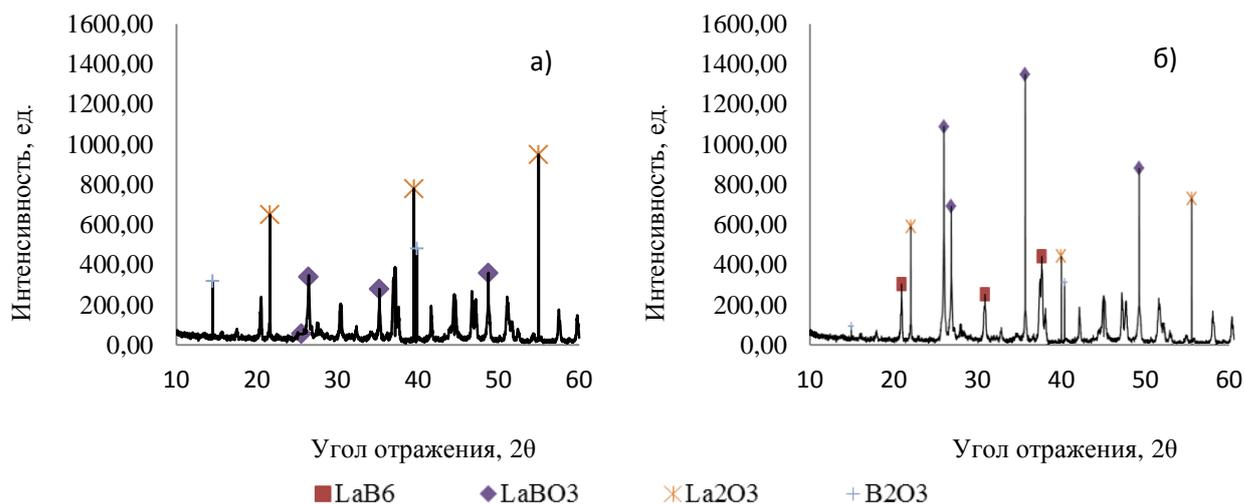


Рисунок 3 Фазовый состав образца плотностью 2300 кг/м³, температура предварительного подогрева 400 К (а) и 500 К (б).

Следовательно, для получения монофазного продукта требуется использование дополнительного воздействия на шихту исходных реагентов, позволяющее повысить тепловой эффект системы. Одним из перспективных методов интенсификации СВС является механоактивация, сущность которой состоит в следующем:

- нарушение сплошности материала, приводящее к разрыву химических связей вещества и увеличению свободной поверхности частиц;
- накопление упругих пластичных деформаций;
- искажение кристаллической решетки минерала, что является причиной возникновения точечных дефектов и линейных дислокаций.

При проведении механоактивации важным фактором является состояние исходной шихты. На рисунках 4, 5 представлен гранулометрический состав шихты до проведения обработки и после механоактивации на разных частотах.

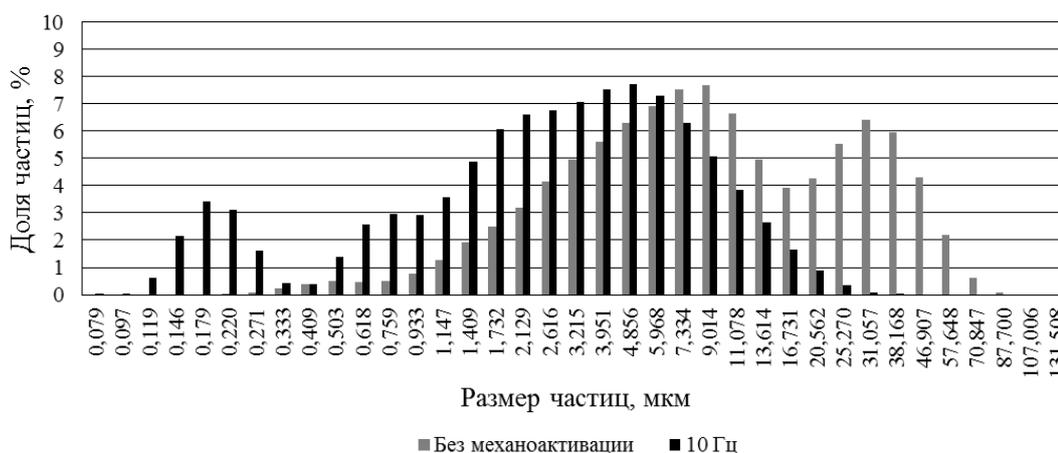


Рисунок 4. Гранулометрический состав шихты до и после механоактивации с частотой 10 Гц

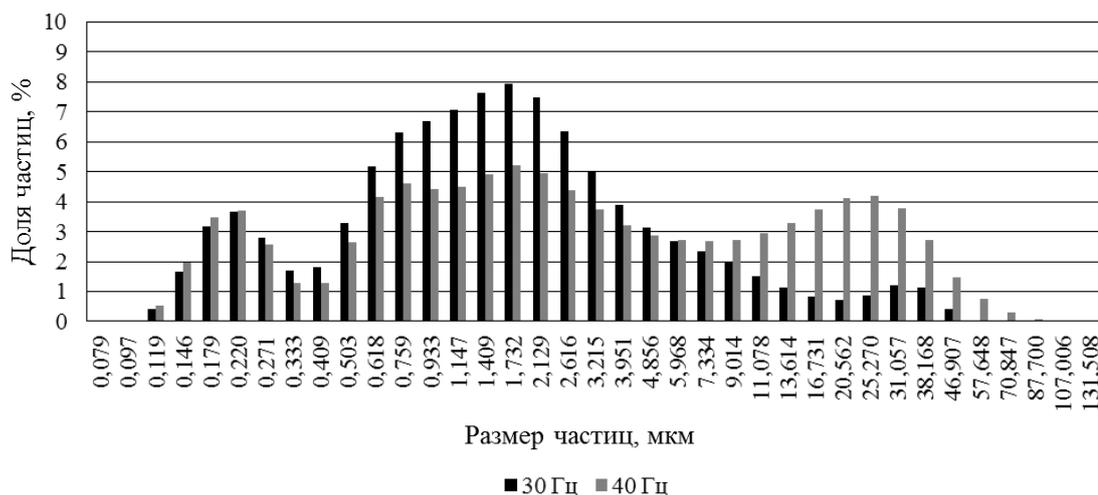


Рисунок 5. Гранулометрический состав шихты после механоактивации с частотой 30 и 40 Гц

Изменение гранулометрического состава можно объяснить нарушением сплошности материала и прохождением тонкого измельчения, которое приводит к образованию частиц меньшего размера и, как следствие, увеличением удельной поверхности веществ, что в свою очередь приводит к более глубокому перемешиванию веществ в объеме образца.

Исследование смесей после проведения механической активации позволило определить величины удельной поверхности и уровень микронапряжений в решетке оксида лантана (рисунок б).

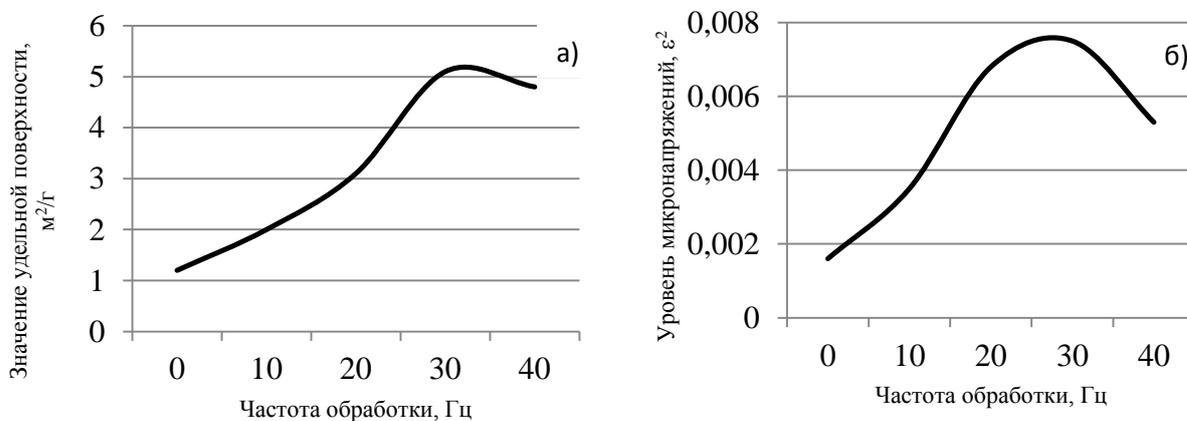


Рисунок 6 Зависимости значение площади удельной поверхности (а) и уровня напряжений решетки оксида лантана (б) в зависимости от частоты обработки при постоянном времени 10 минут.

Обнаружено, что наибольшая величина удельной площади поверхности и количества микронапряжений для смеси $\text{La}_2\text{O}_3 + \text{В}$ наблюдается при частоте около 30 Гц. При дальнейшем увеличении частоты обработки до 40 Гц наблюдается уменьшение площади удельной поверхности и величины микронапряжений, что может быть объяснено следующими факторами:

- наклепыванием частиц друг на друга при длительной обработке, в результате чего образуются большие агломераты, разрушение которых не происходит при дальнейшей активации (рисунок 7);

– наличием включений, образованных в результате протекания реакций взаимодействия в системе $\text{La}_2\text{O}_3\text{-B}$ в процессе механоактивации (рисунок 8).

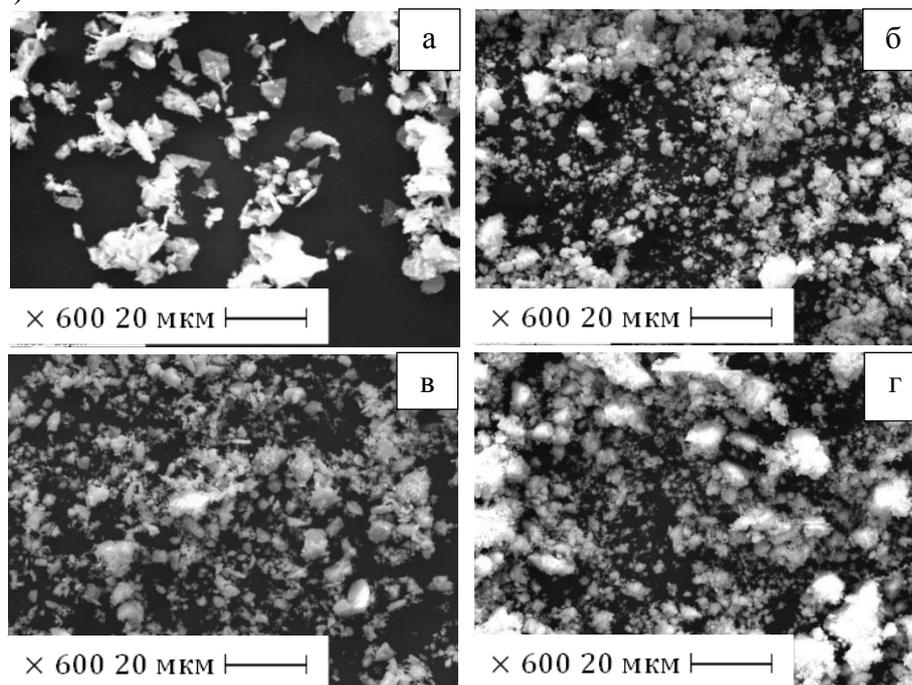


Рисунок 7 Электронно-микроскопические снимки порошков смеси ($\text{La}_2\text{O}_3 + \text{B}$) при увеличении в 600 раз:

а – до механоактивации; б – после механоактивации с частотой 10 Гц;
в – после механоактивации с частотой 30 Гц; г – после механоактивации с частотой 40 Гц.

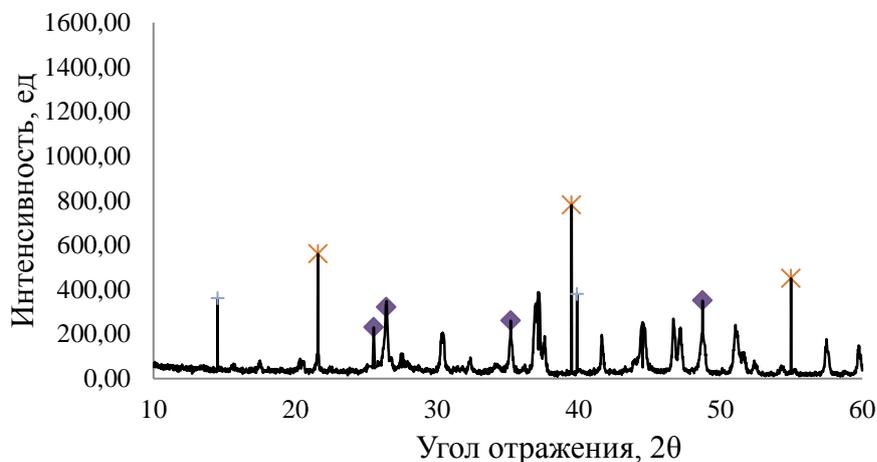
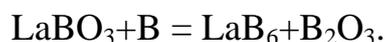


Рисунок 8 Фазовый состав исходной шихты после активации в течение 25 минут при 40 Гц

◆ LaBO_3 * La_2O_3 + B_2O_3

Из рентгенограммы видно, что в процессе активации в результате большой энергонапряженности начинают проходить реакции:



В результате этих реакции в объеме образца еще до проведения реакции синтеза образуются фазы бората лантана (LaBO_3) и оксида бора (B_2O_3), которые являются переходными при синтезе гексаборида лантана. Образование этих фаз в дальнейшем может негативно сказаться на протекании СВ-синтеза, так как их наличие в объеме сжигаемого образца приводит к неоднородности распространения волны горения и затуханию реакции.

По результатам анализа всех образцов было установлено, что протекание реакций во время активации происходит в наиболее энергонапряженных режимах при частоте 30 - 40 Гц и времени 20 - 25 минут.

В таблице 1 представлены значения среднечисленный размер частиц шихты (\bar{d}) в зависимости от режима механической активации.

Таблица 1. Среднечисленный размер частиц шихты при различных режимах механической активации, мкм

Частота вращения (ускорение мелющих тел)	Время активации				
	5 минут	10 минут	15 минут	20 минут	25 минут
10 Гц (27 g)	13,45	12,24	7,25	6,23	5,49
20 Гц (54 g)	9,64	8,79	2,52	1,94	1,32
30 Гц (81 g)	6,78	3,67	5,60	4,89	5,21
40 Гц (108 g)	5,42	8,49	7,80	6,80	7,84

Как видно из таблицы 1 каждому режиму механической активации шихты реагентов, проведённому с использованием планетарного активатора АГО-2С, соответствует свой гранулометрический состав шихты, т.е. свой средний размер частиц. Таким образом, средний размер частиц может быть использован в качестве универсальной характеристики режимов механической активации при использовании различных активаторов.

Синтез образцов из механоактивированной шихты осуществлялся по приведенной выше методике. На рисунке 9 представлены термограммы горения системы La_2O_3 -В при различных режимах механической активации.

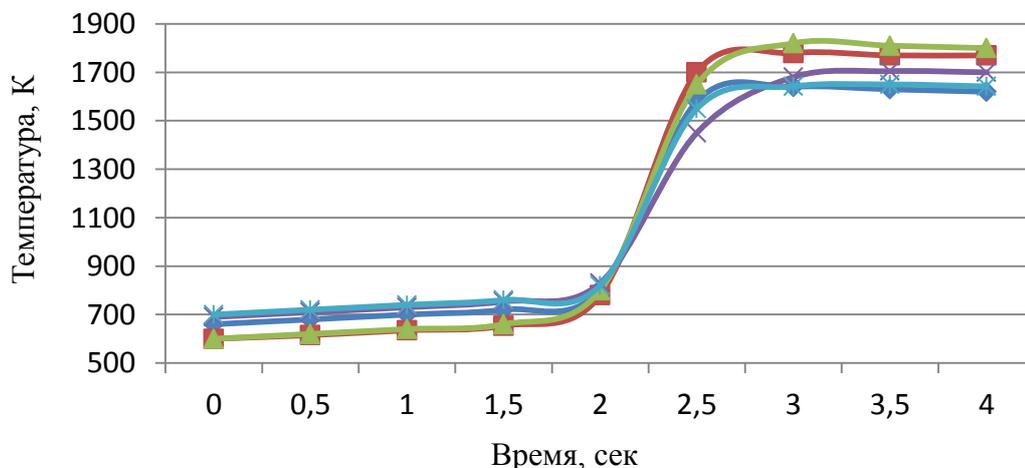


Рисунок 9 Термограммы горения системы La_2O_3 -В при различных режимах механической активации

◆ 13,45 мкм ■ 6,80 мкм ▲ 2,52 мкм ✖ 5,60 мкм ☆ 5,21 мкм

На рисунках 10 и 11 приведены значения максимальной температуры горения и температуры инициирования реакции от режима механоактивации исходной шихты реагентов.

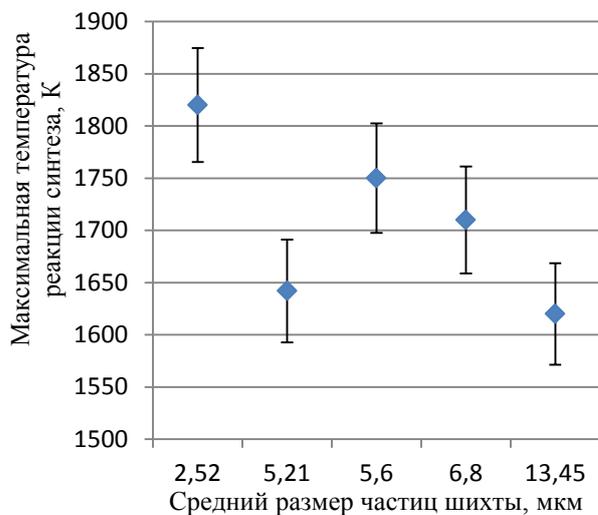


Рисунок. 10 Максимальная температура синтеза в зависимости от среднего размера частиц шихты

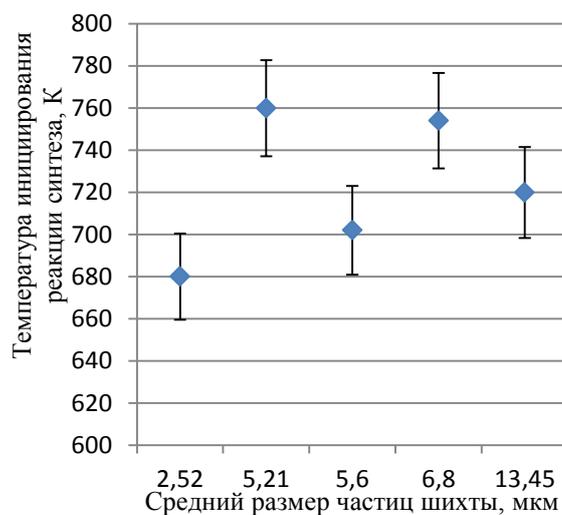
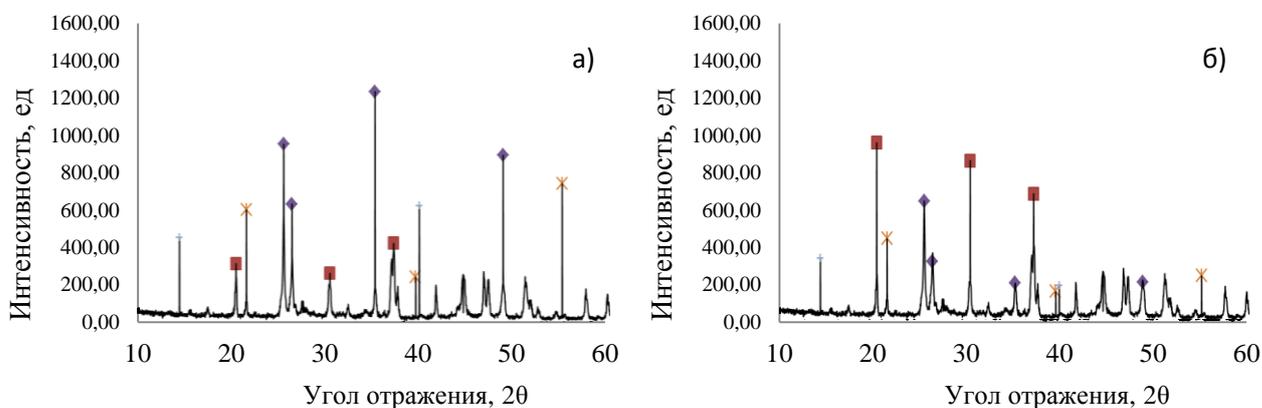


Рисунок. 11 Значение температуры инициирования синтеза в зависимости от среднего размера частиц шихты

Установлено, что при уменьшении среднего размера частиц от 13,45 мкм до 2,52 мкм происходит снижение температуры инициирования реакции, а также увеличение максимальной температуры реакции во время осуществления процесса синтеза до 1820 К (при 2,52 мкм). Таким образом, благодаря предварительной обработке шихты исходных компонентов температура реакции синтеза возрастает в среднем на 200 К, а температура инициирования уменьшается на 50-100 К, что делает возможным получение необходимых температурных полей для синтеза монофазного продукта.

В четвертой главе представлены результаты исследования морфологии, структуры поверхности, фазового состава, эмиссионных характеристик материалов на основе гексаборида лантана, полученных СВ-методом.

Исследование фазового состава образцов, полученных при СВ-синтезе, из шихты компонентов, полученной при различных режимах механоактивации представлены на рисунке 12.



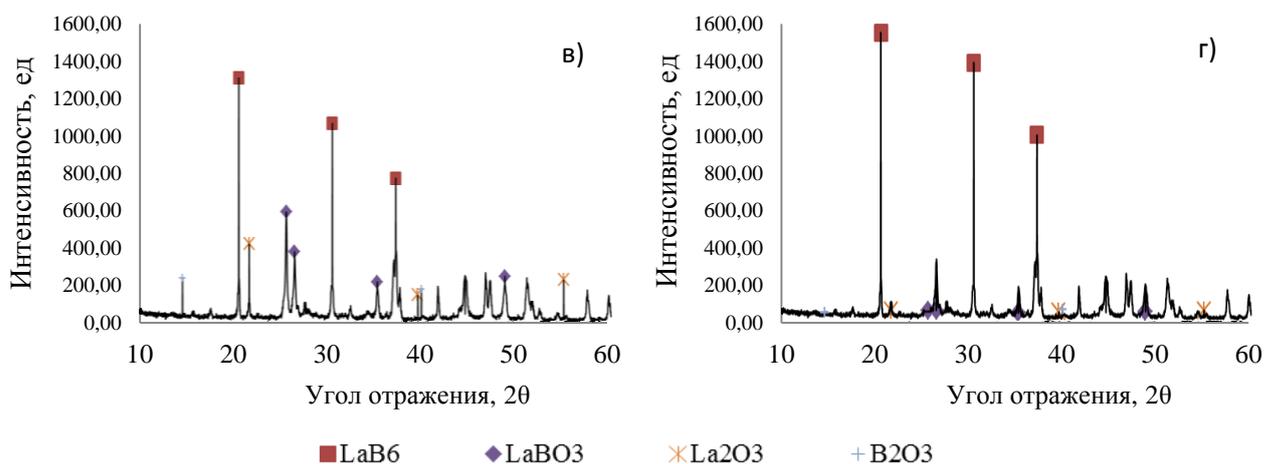


Рисунок 12 Фазовый состав конечного продукта при среднем размере частиц:
а) 12,84 мкм; б) 6,80 мкм; в) 5,60 мкм; г) 2,52 мкм.

Анализ фазового состава полученных образцов показывает, что конечный фазовый состав в значительной степени зависит от режима механоактивации шихты, обусловленный изменением температурного режима процесса горения. В таблице 2 представлены сравнительные данные содержания фаз в синтезируемых образцах при различном среднем размере частиц.

Таблица 2. Содержание фаз (масс. %) в конечном целевом продукте в зависимости от среднего размера частиц исходной шихты

Фаза	Средний размер частиц, мкм							
	12,24	8,79	6,78	5,60	3,67	2,52	1,94	1,32
LaB ₆	24	32	53	65	78	95	93	87
LaBO ₃	41	48	40	28	17	3	8	11
La ₂ O ₃	35	20	7	7	5	2	2	2

Таким образом, при среднем размере частиц от 12 до 3 мкм не достигается достаточной глубины превращения вследствие недостаточной температуры системы, обусловленной параметрами исходной шихты. Максимальная выход химической реакции достигается при среднем размере частиц в диапазоне от 2-3 мкм, при котором наблюдается максимальная температура реакции, достаточная для получения практически монофазного продукта.

Полученные образцы материала на основе гексаборида лантана были использованы в качестве катодов в узлах генерации ускорителя Омега-350. Предварительно данные материалы были подвергнуты исследованию на термическую устойчивость и исследованию состояния эмитирующей поверхности.

Синтезированные катоды на основе гексаборида лантана исследовались на термическую устойчивость, для этих целей проводился отжиг готовых изделий в диапазоне температур от 800 до 1900 К в инертной среде и дальнейшему испытанию на микротвердость. Испытания проводились с использованием прибора NANO Hardness Tester ННТ-S-АХ-000Х с нагрузкой

на пирамиду Виккерса 20 г . Полученные результаты представлены в таблице 3.

Таблица 3. Значение микротвёрдости синтезированного гексаборида лантана

Температура отжига, К	800	900	1000	1100	1200	1300	1400	1500	1600	1700	1800	1900
Твёрдость, ГПа	24,3	24,4	24,8	25,2	25,7	25,91	26,25	26,42	26,68	26,75	26,7	26,74

Анализируя полученные результаты значений микротвердости после отжига в рабочем диапазоне температур (800-2000 К) можно отметить, что значение микротвердости монотонно возрастает при нагревании от 800 до 1200 К, затем, при дальнейшем увеличении температуры отжига, значение микротвердости остается постоянным (в пределах 10%). Такое поведение может быть объяснено удалением при высоких температурах остатков оксида бора, присутствующих в образце (не более 5 масс.%), что может приводить к снижению первоначальной твердости целевого продукта.

Одним из важнейших показателей катодов является состояние их эмитирующей поверхности: структура и характеристики микроострий, а так же их поверхностная плотность. Для установления этих параметров был проведен анализ поверхности катода с помощью электронного микроскопа (рисунок 13).

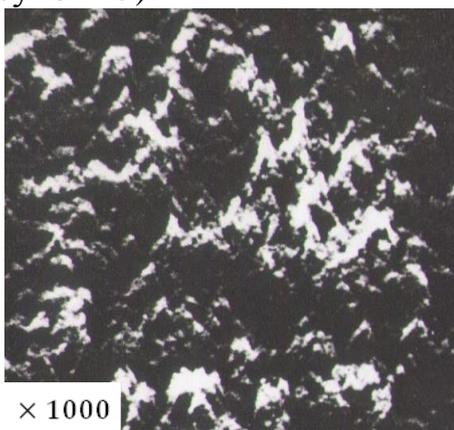


Рисунок 13. Фотография эмитирующей поверхности катода

Определенные параметры эмитирующей поверхности имеют следующие значения:

- высота микроострий: 5-15 мкм;
- диаметр микроострия у основания: 7-12 мкм;
- поверхностная плотность микроострий не менее $4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$.

Таким образом, на основе полученных данных можно сделать следующие выводы: большая высота микроострий по сравнению с традиционными (1-2 мкм) способствует увеличению ресурса за счет увеличения времени эрозии острия; большее количество острий на единицу поверхности способствует генерации более однородных пучков электронного излучения.

При испытаниях катодов на основе гексаборида лантана в узлах генерации пучков электронов на ускорителе ОМЕГА-350 в качестве детектора использовался твердотельный химический дозиметр – поликристаллический нитрат калия, изготовленный в виде таблеток диаметром 16 мм и толщиной, обеспечивающей полное поглощение пучка. По значению радиационно-химического выхода ионов рассчитывалась плотность энергии, поглощаемая дозиметром за импульс. Для сравнения

помимо композиционного катода испытывались эмиттеры, изготовленные из традиционных материалов: графита и вольфрама.

Эксперименты показали, что в случае установки в диод ускорителя металлокерамического катода, наблюдается увеличение значения выведенной энергии на 17 % по сравнению со случаем установки вольфрамового и графитового катодов (0,54 Дж/см² – металлокерамика, 0,48 Дж/см² – вольфрамовый катод, 0,46 Дж/см² – графитовый) (рис 14).

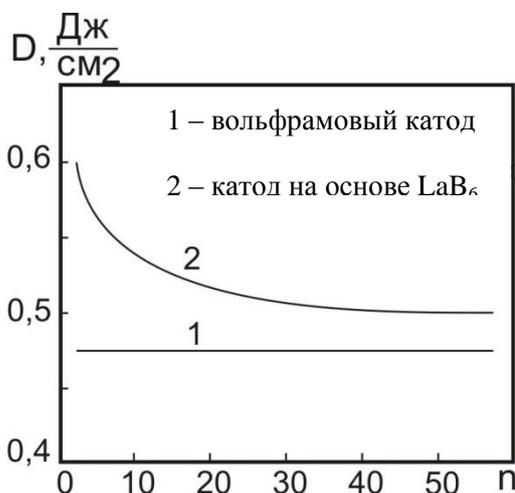


Рисунок 14 Величина выведенной энергии в зависимости от количества импульсов

Об однородности катодной плазмы можно судить по однородности «автографа» электронного пучка, выведенного из диода. В качестве чувствительного элемента использовались спектрографические фотопластины и щелочно-галогидные кристаллы. Эксперименты показали, что при использовании катода на основе гексаборида лантана радиус пучка изменяется в пределах 5 %. При использовании односоставных катодов наблюдалось искажение

формы пучка, а так же ее фрагментация, о чем свидетельствует неоднородность окрашивания кристаллов (рисунки 15,16). При установке вольфрамового катода воспроизводимость «автографа» ухудшается - форма стохастических отклоняется, а в ряде случаев наблюдается фрагментация пучка.

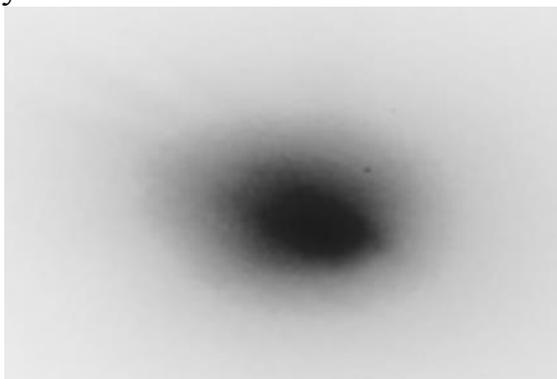


Рисунок 15 Фотография следа пучка электронов при использовании катода из гексаборида лантана

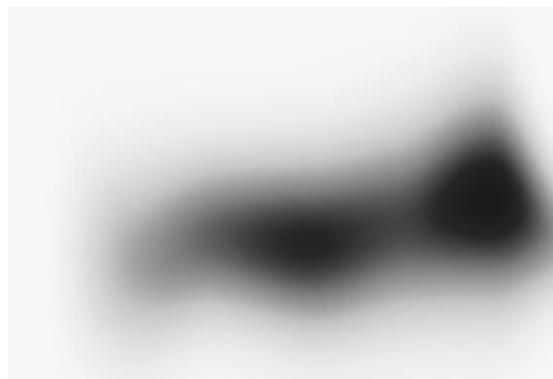


Рисунок 16 Фотография следа пучка электронов при использовании вольфрамового катода

Таким образом, полученный в режиме СВЧ гексаборид лантана является более устойчивым в рабочем диапазоне температур.

Основные выводы

1. Синтез гексаборида лантана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза на основе смеси реагентов La_2O_3 (65 масс.%) и В (35 масс.%) без применения дополнительных способов изменения начальных параметров шихты не представляется возможным ввиду низкого содержания целевой фазы в синтезированном образце (25 масс.%), что не позволяет достигнуть необходимых рабочих параметров катодного узла (стабильность пучка, эмиссионная плотность тока).

2. Механическая активация обеспечивает снижение температуры инициирования реакции горения на 100 К в системе La_2O_3 -В по сравнению с использованием других рассмотренных способов изменения термодинамических параметров реакции горения (изменение плотности при изменении величины прессования исходных образцов и предварительный подогрев) за счет увеличения удельной поверхности компонентов шихты до значений около $5,5 \text{ м}^2/\text{г}$.

3. Зависимость среднечисленного размера частиц шихты от режимов механической активации носит немонотонный характер и достигает своего минимального значения (2,5 мкм) при величине 55г. Дальнейшая интенсификация обработки шихты приводит к ухудшению реакционной способности системы, вследствие увеличения среднечисленного значения за счет агломерации частиц и локального протекания химических реакций в процессе механоактивации.

4. Использование механической активации шихты позволяет достигнуть температуры синтеза более 1800 К, что позволяет получить практически монофазный продукт с содержанием целевой фазы гексаборида лантана 95 масс.%, что не представляется возможным при использовании традиционных способов управления процессом СВС.

5. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза с использованием механической активации шихты обеспечивает достижение улучшенных характеристик микроострий поверхности катода (поверхностная плотность $4 \cdot 10^6 \text{ см}^{-2}$ и высота микроострий 5-15 мкм), обеспечивающие увеличение ресурса катода и однородность электронного пучка.

6. Метод самораспространяющегося высокотемпературного синтеза для получения катодных материалов на основе гексаборида лантана позволяет повысить эффективность использования установок, генерирующих электронные пучки. В экспериментах было установлено увеличение величины выведенной из катодного узла энергии на 12-17% и стабильности электронного пучка на 15% по сравнению с традиционными односоставными катодами на основе металлов и графита.

Список основных работ, опубликованных автором по теме диссертации:

Статьи в изданиях, рекомендованных ВАК

1. Кузнецов М.С., Изменение морфологических свойств смеси оксида лантана (III) и бора при механической активации / Закусилов В.В., Долматов О.Ю., Кузнецов М.С., Семенов А.О. // Современные наукоемкие технологии. – 2016. – № 5-1. – С. 41-45.
2. Kuznetsov, M. Mechanical activation influence on the morphological properties of La₂O₃-TiO₂-B / Dolmatov, O., Zakusilov, V., Kuznetsov, M., Pimenov, N., Chursin, S. // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 124 (1), 2016.
3. Кузнецов М.С. Влияние экзотермических добавок на температуру инициирования СВ-синтеза боросодержащих материалов / Исаченко Д.С., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю.// Известия вузов. Физика, 2014. – т. 57 – №2/2 – с.99-103
4. Кузнецов М.С. Механоактивационные процессы как способ управления синтезом боросодержащих материалов на основе гексаборида лантана / Исаченко Д.С., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю.// Известия вузов. Физика, 2013. – Т. 56, № 4, ч. 2. – С. 151-154.

Патент на изобретение:

1. Пат. 2569875 РФ: МПК В22F 3/23. Способ получения материала, содержащего гексаборид лантана и диборид титана: / Демянюк Д.Г., Долматов О.Ю., Исаченко Д.С., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Чурсин С.С.; заявл. 12.05.2014; опубл. 27.11.2015, Бюл № 33.

Публикации в других изданиях

1. Кузнецов М.С. Разработка матричного материала для иммобилизации радиоактивных отходов на основе модифицированного перовскита в режиме технологического горения / Долматов О.Ю., Иноземцев С.В., Кузнецов М.С., Семенов А.О // Фундаментальные исследования. – 2016. – №5. – Ч.2. - С.237-241.
2. Кузнецов М.С. Изучение влияния параметров механоактивации на распределение линейных размеров частиц / Закусилов В.В., Кузнецов М.С.// Тринадцатая всероссийская с международным участием школа – семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова: программа и тезисы докладов, Черногоровка, 25-27 ноября 2015. - Черногоровка: ИСМАН, 2015 - с. 77-79
3. Kuznetsov M. S. Behavior of TiO₂-B System under Mechanical Activation/ Demyanyuk D. G. , Dolmatov O. Y. , Isachenko D. S. ,

Kuznetsov M. S. , Semenov A. O. //Advanced Materials Research. – 2015. – Т. 1084. – С. 7-10.

4. Kuznetsov M. S. Control Model of the Synthesis of Binary Systems under Loading Reactive Additives into the Mixture / Demyanyuk D. G. , Dolmatov O. Y. , Isachenko D. S. , Kuznetsov M. S. , Semenov A. O. //Advanced Materials Research. – 2015. – Т. 1084. – С. 647-651.

5. Kuznetsov M. S. Control Model of SH-Synthesis for Two-Component Systems / Demyanyuk D. G. , Dolmatov O. Y. , Isachenko D. S. , Kuznetsov M. S. , Semenov A. O. //Advanced Materials Research. – 2015. – Т. 1084. – С. 728-732.

6. Кузнецов М.С. Получение катодных материалов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза / Исаченко Д.С., Семенов А.О., Чурсин С.С. //Сборник статей «Высокие технологии, исследования, образование, экономика», Том 1 – СПб.: Издательство Политехнического университета, 2012 – с.101-102

7. Кузнецов М.С. Влияние механической активации на синтез высокоэмиссионных материалов, получаемых в режиме СВС / Исаченко Д.С., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Чурсин С.С. //Тезисы докладов «Десятая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых», 21-23 ноября 2012 г., - г. Черногоровка – с.46-48 .

8. Кузнецов М.С. Управление процессом СВС с помощью механической активации исходных компонентов / Исаченко Д.С., Кузнецов М.С., Семенов А.О., Чурсин С.С. //Тезисы докладов «Девятая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых», 23-25 ноября 2011 г., - г. Черногоровка – с.115-117.

9. Kuznetsov M. S. Synthesis of functional materials for nuclear engineering: Temperature profile of SHS reaction/ Demyanyuk D. G. , Dolmatov O. Y. , Isachenko D. S. , Kuznetsov M. S. , Semenov A. O.// Explosion/combustion-assisted production of new materials: science and technology/ ed.by A.A.Deribas, Yu.V.Scheck. – Kaliningrad: I.Kant BFU, 2011. – p.15-18.

10. Кузнецов М. С. Изучение влияния параметров механоактивации на распределение линейных размеров частиц /Закусилов В. В. , Кузнецов М. С. // Тринадцатая всероссийская с международным участием школа – семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых имени академика А.Г. Мержанова: программа и тезисы докладов, Черногоровка, 25-27 Ноября 2015. - Черногоровка: ИСМАН, 2015 - С. 77-79

11. Кузнецов М. С. Моделирование температурных полей при синтезе функциональных материалов физико-энергетических установок /Исаченко Д. С. , Кузнецов М. С. , Семенов А. О. , Сейсенбаева М. К. // Современные проблемы технической физики: Сборник тезисов и докладов всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи, Томск, 14-16 Ноября 2011. - Томск: ТПУ, 2011 - С. 39-41

12. Кузнецов М. С. Изучение возможности получения материалов для иммобилизации РАО методом СВ-синтеза /Исаченко Д. С. , Кузнецов М. С. , Семенов А. О. , Чурсин С. С. // Одиннадцатая всероссийская с международным участием школа-семинар по структурной макрокинетике для молодых ученых: программа и тезисы докладов, Черноголовка, 27-29 Ноября 2013. - Черноголовка: ИСМАН, 2013 - С. 38-39

13. Кузнецов М. С. Получение гексаборида лантана методом самораспространяющегося высокотемпературного синтеза /Исаченко Д. С. , Кузнецов М. С. , Семенов А. О. , Чурсин С. С. // III Международная конференция-школа молодых атомщиков Сибири: Сборник тезисов докладов, Томск, 28-30 Ноября 2012. - Томск: ТПУ, 2012 - С. 64-65

14. Кузнецов М. С. Получение материалов для ядерной техники в режиме СВС с предварительной механической активацией шихты /Касаткин Д. Д. , Кузнецов М. С. , Чурсин С. С. // Энергетика: эффективность, надежность, безопасность: материалы XX Всероссийской научно-технической конференции, Томск, 2-4 Декабря 2014. - Томск: Изд-во ТПУ, 2014 - Т. 2 - С. 7-10

15. Кузнецов М. С. Получение катодных материалов в режиме самораспространяющегося высокотемпературного синтеза /Кузнецов М. С. , Исаченко Д. С. , Семенов А. О. , Чурсин С. С. // Высокие технологии, исследования, образование, экономика: Сборник статей 14-й международной научно-практической конференции "Фундаментальные и прикладные исследования, разработка и применение высоких технологий в промышленности и экономике", Санкт-Петербург, 4-5 Декабря 2012. - Санкт-Петербург: СПбГПУ, 2012 - Т. 1 - С. 101-103

16. Кузнецов М. С. Плотность исходной шихты при иммобилизации РАО /Чурсин С. С. , Исаченко Д. С. , Кузнецов М. С. , Семенов А. О. // Физико-технические проблемы атомной науки, энергетики и промышленности: сборник тезисов докладов VI Международной научно-практической конференции, Томск, 5-7 Июня 2014. - Томск: ТПУ, 2014 - С. 119.

17. Кузнецов М. С. Использование СВС для получения функциональных керамических материалов для ядерных-энергетических установок /Демянюк Д. Г. , Долматов О. Ю. , Исаченко Д. С. , Кузнецов М. С. , Семенов А. О. , Чурсин С. С. // IV Международная школа-конференция молодых атомщиков Сибири: сборник тезисов докладов, Томск, 23-25 Октября 2013. - Томск: ТПУ, 2013 - С. 102 [245202-2014]

18. Кузнецов М. С. Механоактивация как способ управления СВ-синтезом при создании защитных материалов на основе карбида бора /Исаченко Д. С. , Кузнецов М. С. , Семенов А. О. , Чурсин С. С. // Современные проблемы технической физики: Сборник тезисов и докладов всероссийской конференции с элементами научной школы для молодежи, Томск, 14-16 Ноября 2011. - Томск: ТПУ, 2011 - С. 53 [3134-2012]